

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 61018124
PUBLICATION DATE : 27-01-86

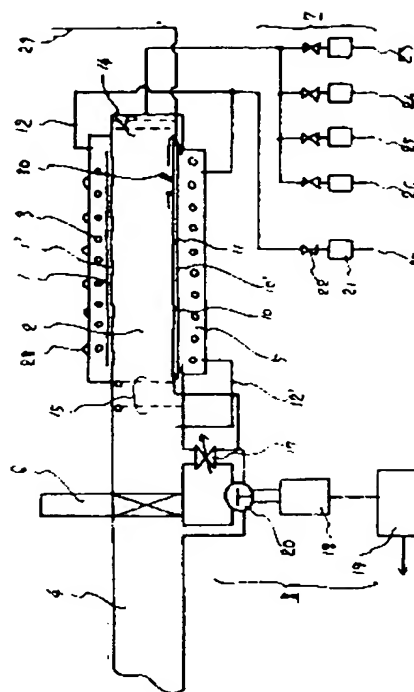
APPLICATION DATE : 04-07-84
APPLICATION NUMBER : 59138340

APPLICANT : SEMICONDUCTOR ENERGY LAB CO
LTD;

INVENTOR : MIYAZAKI MINORU;

INT.CL. : H01L 21/205 H01L 21/263 H01L 21/31

TITLE : THIN FILM FORMING APPARATUS



ABSTRACT : **PURPOSE:** To prevent unrequired reaction byproducts from forming onto a window without coating any oil over the window surface in a reaction chamber, by making the window a double-layer constitution, into the air gap of which cooling medium is introduced, when forming a film over a large area substrate.

CONSTITUTION: Substrates 1 each having a face to be treated are held by holders 1', in close proximity to halogen heaters 3 in a reaction chamber 2. The reaction chamber 2, air gap 11, optical source chamber 5 and heater-arrayed chamber 3 are kept at a vacuum below a pressure of 10Torr. Gold nitrogen gas evaporated from liquid nitrogen is supplied through a conduit 29 into the air gap between two quartz plates 10, 10', and is evacuated midway between a turbo pump 18 and a control valve 17. In a case where ultraviolet rays from a low- pressure mercury-vapor lamp 9 being a reacting optical source are irradiated over the surfaces to be treated of the substrates 1 in the reaction chamber 2 through two quartz plates 10, 10' serving as transmission shielding plates, thin films can be formed without depositing reactive gas onto the window.

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-18124

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)1月27日

H 01 L 21/205
21/263
21/31

7739-5F
6603-5F
7739-5F

審査請求 有 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 薄膜形成装置

⑯ 特 願 昭59-138340

⑰ 出 願 昭59(1984)7月4日

⑱ 発 明 者 山 崎 舜 平 東京都世田谷区北烏山7丁目21番21号 株式会社半導体エ
ネルギー研究所内
⑲ 発 明 者 田 代 衛 東京都世田谷区北烏山7丁目21番21号 株式会社半導体エ
ネルギー研究所内
⑳ 発 明 者 宮 崎 稔 東京都世田谷区北烏山7丁目21番21号 株式会社半導体エ
ネルギー研究所内
㉑ 出 願 人 株式会社半導体エネ ル 東京都世田谷区北烏山7丁目21番21号
ギー研究所

明 細 書

1. 発明の名称

薄膜形成装置

2. 特許請求の範囲

1. 光励起熱化学反応を用いた薄膜形成装置において、光源室に配設された発光源と、前記光源室と反応室とを仕切る透光性遮蔽板と、前記反応室に配設された光照射がなされる被形成面を有する加熱された基板とを有し、前記遮蔽板は2枚の透光性板よりなり、該板間の空隙に冷却用媒体を導入し、該空隙より媒体を排気する手段とを具備することを特徴とする薄膜形成装置。
2. 特許請求の範囲第1項において、遮蔽板は2枚の石英板よりなり、この石英板間の空隙に液体窒素または液化炭酸ガスより放出された0℃以下の温度の冷却用気体を導入することを特徴とする薄膜形成装置。
3. 特許請求の範囲第1項において、反応室、空隙、光源室の圧力およびそれぞれ間の圧力差

は10torrまたはそれ以下を有し、これらすべては同一排気系にて排気されたことを特徴とする薄膜形成装置。

3. 発明の詳細な説明

「発明の利用分野」

本発明は、光励起化学気相反応により薄膜形成を行う装置であって、大面積の被形成面に均一に量産性の優れた被膜を光照射室上の遮蔽板上にオイル等をコートすることなく形成する手段を有するCVD(気相反応)装置に関する。

「従来技術」

気相反応による薄膜形成技術として、光エネルギーにより反応性気体を活性にさせる光CVD法が知られている。この方法は、従来の熱CVD法またはプラズマCVD法に比べ、低温での被膜形成が可能であるに加えて、被形成面に損傷を与えないという点で優れたものである。

しかし、かかる光CVD法を実施するに際し、その一例を第1図に示すが、反応室(2)内に保持された基板(1)、その基板の加熱手段(3)、さらに基板

特開昭61-18124(2)

に照射する低圧水銀灯(9)とを有している。ドーピング系(7)には反応性気体の助起用の水銀バンプ(13)及び排気系(8)にはロータリーポンプ(19)を具備している。ドーピング系よりの反応性気体、例えばジシランが反応室(2)に導入され、反応生成物である例えばアモルファス珪素を基板(基板温度250℃)上に形成するに際し、反応室の紫外光透過用の遮蔽板、代表的には石英窓にも同時に多量に珪素膜が形成されてしまう。このため、この窓への被膜形成を防ぐため、この窓にフロンブリンオイル(弗素系オイルの一例)(20)を薄くコートしている。

しかし、このオイルは、窓への被膜形成を防ぐ作用を有しつつも、このオイル上にも少しづつ同時に反応生成物が形成され、ここでの光吸収により被膜形成の厚さに制限が生じてしまう欠点を有する。

また、低圧水銀灯が大気圧に保持されているため、この圧力のため石英を厚くしなければならない。そして、この水銀灯と石英窓との間の大気に

より紫外光特に185nmの短紫外光が吸収されてしまう。

大面積の基板の形成に対し、大きな窓とすると、その窓が真空に対し破損しやすい等の欠点を有している。

このため、その対策として、特開昭59-68923「薄膜形成技術」にみられるごとく拡散炉方式がある。この形成装置においては、フロンブリンオイルの代わりに反応室側の内側より室温(27℃)の不活性気体を窓内壁に噴射したものである。するとこの気体により、石英の内壁への反応生成物の付着を防ぐことができるとしている。しかしこの場合、ガスの供給等反応炉内の圧力の変化によりきわめて微妙であり、かつこの不活性気体を反応炉中に多量に流さなければならないため、反応性気体が不活性気体により希釈されてしまうという欠点を有する。

さらに、この不活性気体が反応室で加熱されてしまう欠点を有する。

「問題を解決するための手段」

本発明はこれらの問題を解決するため、窓を2重とし、即ち2枚の石英を0.5~3mmの間隙を有して配設し、ここに液体窒素または液化炭酸ガスより放出した0℃以下の気体、例えば-70~-192℃の窒素気体を導出し、さらにこの気体を真空排気することにより反応室、空隙、光源室間の圧力及び圧力差を10torr以下とし、大面積でも石英ガラスが破損しないようにした。かくして石英板は-10~-50℃に冷却されているため、ここでの生成物の被膜化がない。さらにたどえフレック状に落下物が存在しても付着していないため、この石英上をワイパ(30)によりワイパ(拭き払う)することにより除去し、連続的に被膜形成を繰り返して行わしめることを特徴とする。

さらに低圧水銀灯のある光源室を真空(0.1~10torr)とし、ここでの185nmの紫外光の吸収損失を少なくした。またこの光源室と反応室との圧力を略略同一(差圧は高々10torr一般には1torr以下)とすることにより、石英窓の厚さを従来の10mmより2~3mmと薄くし得るため、石英での光吸

収損失が少ないという特長を合わせ有する。

「作用」

これらの特性のため、窓への反応性気体の付着およびそれに伴う反応室への透過紫外光量の減少を完全に防ぐことができた。

また、反応室を大気に触れさせずに窓上の不要物をワイパするため、1回の被膜形成毎に大気に触れさせるオイルをコートする必要がないロード・ロック方式とし得、さらにオイルフリーの反応系であるため、バックグラウンドレベルの真空度を10⁻⁷torr以下とすることができた。そして非酸化物生成物である珪素等の半導体被膜、窒化珪素、金属アルミニウムの光助起により被膜形成をさせることができた。

「実施例」

以下本発明を第2図に示した実施例により、その詳細を記す。

第2図において、被形成面を有する基板(1)はホルダ(1')に保持され、反応室(2)内のハロゲンヒータ(3)(上面を水冷(28))に近接して設けら

特開昭61- 18124(3)

れている。反応室(2)と空隙(11)、光源室(5)、及びヒータ(3)が配設された室は、圧力を10torr以下の概略同一の真空度に反応に支障のない気体(窒素、炭酸ガスまたは水素)を(27)より(12)に供給し、または(12')より排気することにより、保持されている。また液体窒素から気化された冷たい窒素ガスを(29)より2枚の石英(10)、(10')の間の空隙(0.3~3mm)に供給した。さらにその排気はターボポンプ(18)とコントロールバルブ(17)の間に排気し、圧力差が生じないようにしたロード・ロック方式を用い、予備室(4)にて基板、ホルダを挿入・配設し、ゲート弁(8)を開とし、反応室(2)に移し、またゲート弁(6)を閉として、反応室(2)、予備室(4)は互いに仕切られている。

ドーピング系(7)は、バルブ(22)、流量計(21)より反応後固体生成物を形成させる反応性気体が反応室(2)へ供給され、コントロールバルブ(17)、コック(20)を経てターボ分子ポンプ(大阪真空製PG550を使用)(18)、ロータリーポンプ(19)を経、排気させた。排気系(8)はコック(20)により予備

室を真空引きをする際はそちら側を開とし、反応室側を閉とする。また反応室を真空引きする際は反応室を開とし、予備室側を閉とした。

反応室(2)の真空引きはホモジナイザ(14)、(15)のうちの排気側を上側に90°回転し、ここでは真空引きのコンダクタンスが添加しないようにした。

かくして 10^{-7} torr以下とした。この後(27)より窒素を導入し、(29)より冷えた窒素を導入した。さらに反応用の気体を(7)より反応室に導入して被膜形成を行った。

反応用光源は低圧水銀灯(9)とした。その紫外光源は、低圧水銀灯(185nm, 255nmの波長を発生する発光長40cm、照射強度 $20\text{mW}/\text{cm}^2$ 、ランプ電力40W)ランプ数15本である。

この紫外光は、透光性遮蔽板である2枚石英(10)、(10')を経て反応室(2)の基板(1)の被形成面(1)上を照射する。

ヒータは反応室の上側に位置した「ディボジション・アップ」方式とし、フレークが被形成面に付着してピンホールの原因を作ること避けた。

加えてヒータの熱が石英板(10)、(10')及び水銀灯を加熱し、水銀灯の昇温による発光波長の長波長化を避けた。

反応室はステンレスであり、光源室、空隙(11)をも真空引きをし、それぞれの圧力差を10torr以下とした。その結果、従来例に示される如く、大面積の照射用に石英板の面積を大きくすると圧力的に耐えられないという欠点を本発明は有していない。即ち、紫外光源も真空中に保持された光源室と反応室とを囲んだステンレス容器内に真空中に保持されている。このため、 $5\text{cm} \times 5\text{cm}$ の大きさではなく $30\text{cm} \times 30\text{cm}$ の大きさの基板をも何等の工業的な問題もなく作ることができ得る。

図面の場合の被形成有効面積は $30\text{cm} \times 30\text{cm}$ であり、直径6インチの基板(1)4枚がホルダ(1')に配設され得る構成とし、基板の温度はハロゲンヒータ(3)により加熱し、室温~500℃までの所定の温度とした。

さらに、本発明による具体例を以下の実験例1~3に示す。

実験例1・・・シリコン窒化膜の形成例

反応性気体としてアンモニアを(25)より30cc/分、モノシランを(23)より8cc/分で供給し、基板温度300℃とした。基板は直径6インチのウエハ4枚とした。反応室(2)内圧力は2.5torrとした。

30分の反応で1500Åの膜厚が形成された。その被膜形成速度は55Å/分であった。水銀の蒸気等を用いた助起を行わず直接光助起である。被膜の5点のばらつきは±5%以内に入っていた。

さらに他の新しい基板を用いて形成しても同じ膜厚を得ることができた。

実験例2・・・アモルファスシリコン膜の形成例

ジシラン(Si_2H_6)を(24)より供給した。(26)よりクリプトンを供給した。また(27)より水素を供給した。クリプトンの助起助成により被形成面に2000Åの膜厚を60分間のディボジションで形成させることができた。

基板温度は250℃、圧力2.5torrとした。

実験例3・・・金属アルミニウムの形成例

$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ を代表例とするメチルアルミニウム

特開昭61-18124(4)

を(23)より8cc/分で供給した。(25)、(27)より水を30cc/分で供給した。すると、メチルアルミニウムは光源室に水銀を用いることなく分解し、金属アルミニウム膜を5000Åの厚さに作る事ができた。被膜形成速度は330 Å/分(圧力3torr、温度300℃)を得ることができた。エチルアルミニウム $Al(C_2H_5)_3$ 、等の他のアルキル化合物でもよい。

この被膜形成を10回繰り返しても、同じ膜厚を同一条件で得ることができた。

「効果」

本発明は、以上の説明より明らかなごとく、大面積の基板上に被膜を形成するにあたり、窓を2重構造とし、それらが圧力差により破損しないようにするとともに、その空隙に冷却用媒体を導入し、窓の反応室側を0〜30℃に冷却した。その結果、反応室内の窓表面に何等のオイルコートを行うことなく、窓への不要反応生成物を形成させることなく、即ち被膜形成速度を遅くさせることなく、連続的に被膜形成をさせることができた。

さらにこの窓上面に落下したフレーク等はワイパ(30)により除去することにより、反応室に完全にオイルレスの環境を得、連続形成を初めて可能にした。

なお本発明は珪素および窒化珪素、アルミニウムにおいてその実験例を示したが、それ以外に $M(CH_3)_3$ 、即ちMとしてIn, Cr, Sn, Mo, Ga, Wを用いてもよい。また鉄、ニッケル、コバルトのカルボニル化合物を反応性気体として用い、鉄、ニッケル、コバルトまたはその化合物の被膜また珪化物とこれらとの化合物を形成することは有効である。

前記した実験例において、珪素半導体の形成に際し、ドーパントを同時に添加できる。また光源として低圧水銀灯ではなくエキシマレーザ(波長100〜400nm)、アルゴンレーザ、窒素レーザ等を用いてもよいことはいうまでもない。

なお、遮蔽板の2重の石英ガラスは0.5〜3mmの厚さであり、その間の空隙には厚さ制御用のそれぞれの石英間と密着させたスペーサを散在させることにより、石英板の破損に至る強度をさらに

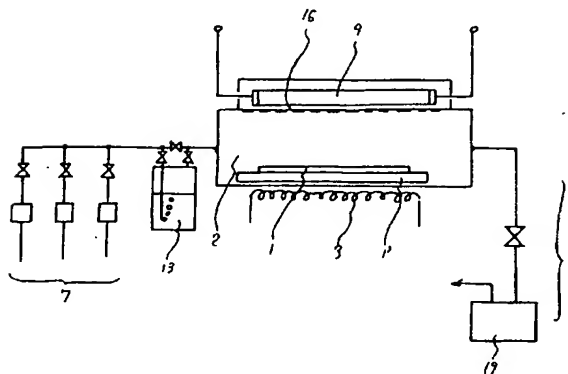
高めることができる。

加えて、2重に形成させた石英板は反応室側を0.5〜1mm厚とし、光源室側を2〜3mmとし、それらを散在したスペーサで張り合わせる事により、光源室への熱伝導を少なくし、反応室側より効率的に冷却することができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は従来より公知の光励起CVD装置を示す。

第2図は本発明の光励起CVD装置を示す。



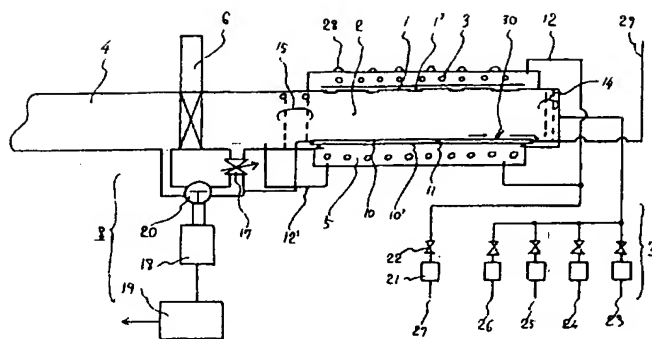
第1図

特許出願人

株式会社半導体エネルギー研究所

代表者 山崎 舞平





第2図

THIS PAGE BLANK (USPTO)